

# HIGH PURITY C/C COMPOSITE AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP11209115

Publication date: 1999-08-03

Inventor: HIRAOKA TOSHIJI; MATSUMOTO KIYOUSUKE

Applicant: TOYO TANSO CO

Classification:

- International: C01B31/04; C04B35/52; C04B35/524; C04B35/80;  
C01B31/00; C04B35/52; C04B35/524; C04B35/80;  
(IPC1-7): C01B31/04

- european: C04B35/524; C04B35/52G; C04B35/80

Application number: JP19980011596 19980123

Priority number(s): JP19980011596 19980123; US20000517006 20000228

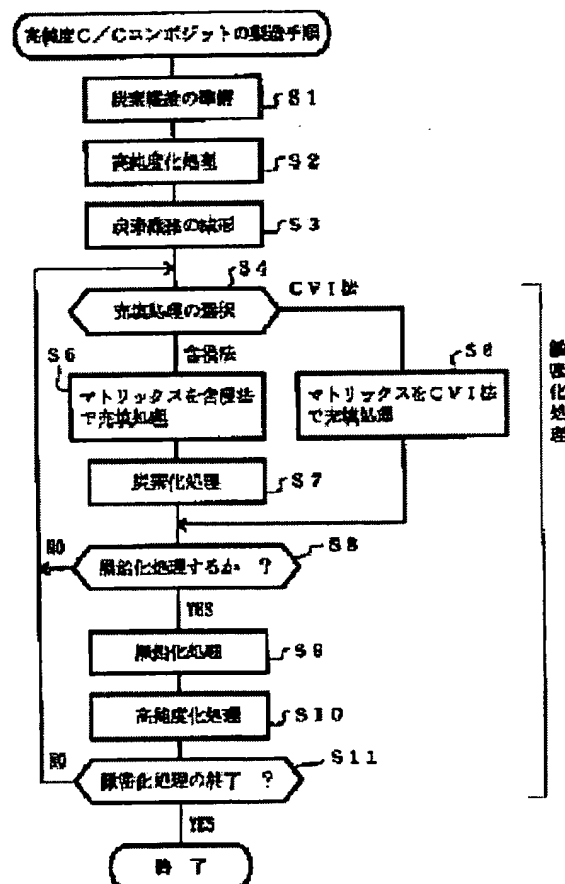
Also published as:

US6455160 (B1)

Report a data error here

## Abstract of JP11209115

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a high purity C/C composite having sufficiently high mechanical strength at a high temp. and contg. extremely diminished impurities. **SOLUTION:** A matrix is filled into a preform of carbon fibers and graphitized. At least the carbon fibers are highly purified before the graphitization and the matrix filled preform is highly purified after the graphitization. The matrix is a high purity resin or pyrolytic carbon filled by chemical vapor deposition.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209115

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

C 0 1 B 31/04

識別記号

1 0 1

F I

C 0 1 B 31/04

1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-11596

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月23日

(71) 出願人 000222842

東洋炭素株式会社

大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

(72) 発明者 平岡 利治

香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋

炭素株式会社内

(72) 発明者 松本 強資

香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋

炭素株式会社内

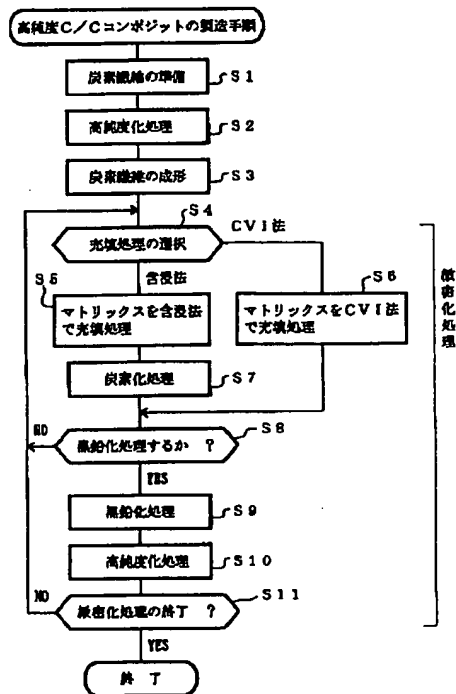
(74) 代理人 弁理士 梶 良之

(54) 【発明の名称】 高純度C/Cコンポジットおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温下で十分に大きな機械的強度を有すると共に不純物が極めて低減された高純度C/Cコンポジットとする。

【解決手段】 炭素繊維の成形体にマトリックスを充填して黒鉛化することにより形成されたものである。黒鉛化前に少なくとも炭素繊維が高純度化処理され、黒鉛化後にマトリックスを充填された成形体が高純度化処理されている。そして、マトリックスは、高純度樹脂または化学蒸着法により充填される熱分解炭素である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素繊維の成形体にマトリックスを充填して黒鉛化することにより形成されたものであって、前記黒鉛化前に少なくとも前記炭素繊維が高純度化処理され、前記黒鉛化後に前記マトリックスを充填された成形体が高純度化処理されていることを特徴とする高純度C/Cコンポジット。

【請求項2】 前記黒鉛化前に高純度化処理された炭素繊維は、不純物が60ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の高純度C/Cコンポジット。

【請求項3】 前記マトリックスが、高純度樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載の高純度C/Cコンポジット。

【請求項4】 前記高純度樹脂は、フェノール（レゾール、ノボラック）、フラン、ポリイミド、ポリカルボジイミド、ビスアリルナジイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等から選ばれた1つまたはこれらの組み合わせであることを特徴とする請求項3記載の高純度C/Cコンポジット。

【請求項5】 前記マトリックスが、化学蒸着法により充填される熱分解炭素であることを特徴とする請求項1または2記載の高純度C/Cコンポジット。

【請求項6】 前記熱分解炭素は、メタンやプロパン等の脂肪族系の炭化水素、ベンゼンやトルエン、キシレン等の芳香族系の炭化水素、ジクロロエチレンやジクロロメタン、トリクロロメタン、トリクロロエチレン等の含塩素炭化水素から選ばれた1つまたはこれらの組み合わせであることを特徴とする請求項5記載の高純度C/Cコンポジット。

【請求項7】 炭素繊維を所定の成形体に形成する成形工程と、前記成形体にマトリックスを充填する充填工程と、前記請求項4に記載のマトリックスが充填された成形体を炭化する焼成工程と、黒鉛化する黒鉛化工程と、前記黒鉛化工程の前工程中に設けられ、前記炭素繊維を高純度化する第1高純度化工程と、前記黒鉛化工程の後工程中に設けられ、黒鉛化された成形体を高純度化する第2高純度化工程とを有していることを特徴とする高純度C/Cコンポジットの製造方法。

【請求項8】 前記充填工程は、熱分解炭素からなるマトリックスを化学蒸着法により成形体に付着させながら充填することを特徴とする請求項7記載の高純度C/Cコンポジットの製造方法。

【請求項9】 前記充填工程と前記黒鉛化工程と前記第2高純度化工程とを繰り返すことによって、前記成形体を前記マトリックスで緻密化する緻密化工程を有していることを特徴とする請求項7または8記載の高純度C/Cコンポジットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高純度化処理により不純物が極めて低減された高純度C/Cコンポジットおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体用ウエハ等の材料となるバルク結晶を製造するCZ装置は、図2に示すように、石英るつぼ1の周囲に配置されたヒーター2で石英るつぼ1内の原料を高温に加熱して原料融液3とし、この原料融液3を高真空中で引き上げながらバルク結晶4とするものである。

【0003】従って、石英るつぼ1を支持するルツボ5やヒーター2の輻射熱を受けるアッパーリング6、インナーシールド7等の構造部材は、バルク結晶4の作成時に高温になるため、高温になっても所定の機械的強度を維持する材料で形成する必要がある。さらに、上記の構造部材は、部材中に含まれた金属等の不純物が製造時に漏洩すると、バルク結晶4の純度を低下させる要因になるため、不純物の少ない材料で形成する必要もある。そこで、CZ装置の構造部材には、通常、高温時の機械的特性が優れ、且つ不純物の少ない高純度黒鉛材が使用されている（特公平6-35325号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の高純度黒鉛材では、機械的強度に限界があるため、近年におけるウエハの面積化に対応するようにCZ装置を大型化させようとした場合、ルツボ5等の構造部材が高純度黒鉛材の機械的強度の制限を受けることによって、ウエハの面積化に十分に対応したCZ装置とすることが困難であるという問題がある。

【0005】また、高純度黒鉛材に代えて極めて大きな機械的強度を有したC/CコンポジットをCZ装置の構造部材に適用することも考えられているが、この場合には、C/Cコンポジット中の不純物の漏洩量が構造部材の大型化に比例して増大するため、不純物の発生量を許容範囲内に収めるように構造部材の大型化を制限することが必要となって、ウエハの面積化に十分に対応したCZ装置とすることが困難であるという問題がある。

尚、このような問題は、高温下で十分に大きな機械的強度を有しながら不純物の漏洩量を低減された材料で構成されることを必要とする例えば原子力や航空宇宙等の各種の分野で生じている。

【0006】そこで、本発明は、高温下で十分に大きな機械的強度を有すると共に不純物が極めて低減された高純度C/Cコンポジットおよびその製造方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の高純度C/Cコンポジットは、炭素繊維の成形体にマトリックスを充填して黒鉛化することにより

形成されたものであって、前記黒鉛化前に少なくとも前記炭素繊維が高純度化処理され、前記黒鉛化後に前記マトリックスを充填された成形体が高純度化処理されていることを特徴としている。

【0008】上記の構成において、炭素繊維の成形体にマトリックスを充填して黒鉛化すると、炭素繊維が繊維状の黒鉛になり、この繊維状の黒鉛からなる繊維部分の周囲には、マトリックス中の炭素が膜状の黒鉛として付着した状態となる。即ち、高純度C/Cコンポジットは、黒鉛からなる繊維部分とこの繊維部分を覆う膜部分とを備えた構成となる。そして、この構成によれば、黒鉛自体が不純物を外部に放出し難い緻密な構造であり、さらに、このような構造の黒鉛からなる繊維部分が膜部分で覆われて外部と遮断された状態になるため、外側の膜部分側から中心側の繊維部分側にかけて不純物を放出し難い状態となる。

【0009】従って、例えば黒鉛化後に高純度化処理しただけであると、黒鉛からなる外側の膜部分の表層部に存在する不純物が主に除去され、中心側に位置する膜部分の深部から繊維部分にかけての不純物の除去が困難になるが、黒鉛化前に少なくとも炭素繊維を高純度化処理しておけば、黒鉛化した繊維部分を極めて高純度化した状態で得ることができる。これにより、繊維部分を予め炭素繊維の状態を高純度化処理し、黒鉛化後の高純度化処理により膜部分を主に高純度化処理することによって、これら繊維部分および膜部分からなる高純度C/Cコンポジットを全体として極めて高純度化（不純物が20ppm以下）した状態で得ることができる。

【0010】ここで、上記の炭素繊維には、PAN系およびPitch系の炭素繊維を使用することができるが、Pitch系の炭素繊維を使用することが好ましい。この理由は、Pitch系の炭素繊維は、元々の純度が高いからであると共に、高純度化処理で使用するハロゲン系ガスと反応し易いラジアル構造であるため、高純度化され易いという性質を有しているからである。また、黒鉛化前に高純度化処理された炭素繊維は、全体として極めて高純度化（不純物が20ppm以下）した状態を確実に得ることができるように、不純物が60ppm以下であることが望ましい。また、炭素繊維は、マトリックスを充填する前に単独で高純度化処理されても良いし、マトリックスを充填した成形体の状態で黒鉛化前にマトリックスと共に高純度化処理されても良い。

【0011】また、マトリックスは、高純度樹脂または化学蒸着法により充填される熱分解炭素であることが望ましい。この理由は、高純度樹脂や熱分解炭素をマトリックスに使用すると、このマトリックスにより形成された膜部分の深層部に存在する不純物が黒鉛化前に予め低減された状態になるため、高純度C/Cコンポジットをより一層高純度化した状態で得ることができるからである。そして、マトリックスに高純度樹脂を用いた場合に

は、高純度C/Cコンポジットの不純物を10ppm以下にすることができ、マトリックスに熱分解炭素を用いた場合には、高純度C/Cコンポジットの不純物を5ppm以下にすることができる。尚、高純度樹脂には、フェノール（レゾール、ノボラック）、フラン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリカルボジイミド、ビスアリルナジイミド等の樹脂群から選ばれた1つまたは特性を損なわない範囲で組み合わせて使用することができる。尚、必要に応じて溶剤を用いて使用する。また、熱分解炭素には、メタンやプロパン等の脂肪族系の炭化水素、ベンゼンやトルエン、キシレン等の芳香族系の炭化水素、ジクロロエチレンやジクロロメタン、トリクロロメタン、トリクロロエチレン等の含塩素炭化水素から選ばれた1つまたはこれらの組み合わせを用いることができる。

【0012】上記の高純度C/Cコンポジットは、図2に示すように、バルク結晶を製造するCZ装置の構造部材に用いることができる。具体的には、ルツボ5やアップーリング6、インナーシールド7、ローアリング8、下部ヒーター9、断熱板10、スピルトレイ11等の構造部材に用いることができる。さらに、高純度C/Cコンポジットは、原子力用の核融合装置のプラズマ対向第1壁やダイバークタイル、宇宙航空用のアブレーション材等に用いることができる。

【0013】次に、本発明の高純度C/Cコンポジットの製造方法を説明する。高純度C/Cコンポジットは、炭素繊維を所定の成形体に形成する成形工程と、成形体にマトリックスを充填する充填工程と、マトリックスが充填された成形体を炭化する炭化工程と、黒鉛化処理する黒鉛化工程と、黒鉛化工程の前工程中に設けられ、炭素繊維を高純度化処理する第1高純度化工程と、黒鉛化工程の後工程中に設けられ、黒鉛化された成形体を高純度化処理する第2高純度化工程とを有した製造方法により作成されている。

【0014】ここで、第1高純度化工程は、加熱温度が1800～2200℃の範囲で2000℃の平均温度、加熱時間が5～30時間、不純物を除去するための反応ガスがハロゲンガスを高純度化処理の条件としている。また、第2高純度化工程は、第1高純度化工程の加熱温度（1800～2200℃）よりも少し高い温度（+100～200℃）とし、加熱温度が2000～2400℃の範囲で2100℃の平均温度、加熱時間が5～30時間、不純物を除去するための反応ガスがハロゲンを高純度化処理の条件としている。

【0015】上記の製造方法によれば、黒鉛化工程の前工程中に設けられた第1高純度化工程において、予め炭素繊維が高純度化処理されるため、黒鉛化工程で黒鉛化した炭素繊維による繊維部分が極めて高純度化した状態となる。従って、黒鉛化後の第2高純度化工程においてマトリックスによる膜部分を主に高純度化処理すること

によって、これら繊維部分および膜部分からなる高純度C/Cコンポジットを全体として極めて高純度化した状態で得ることができる。

【0016】尚、上記の製造方法における充填工程は、熱分解炭素からなるマトリックスを化学蒸着法(CVI法)により成形体に付着させながら充填するようになっていることが望ましい。この理由は、化学蒸着法により炭素をガス状にしてから成形体に付着させると、マトリックスを樹脂からなる場合よりも不純物の少ない状態でマトリックスを炭素繊維の成形体に充填させることができる。従って、マトリックスによる膜部分の深層部に存在する不純物が黒鉛化前に予め低減された状態になるため、高純度C/Cコンポジットをより一層高純度化した状態で得ることができるからである。

【0017】また、上記の製造方法においては、充填工程と黒鉛化工程と第2高純度化工程とを繰り返すことによって、成形体をマトリックスで緻密化する緻密化工程を有していることが望ましい。この理由は、緻密化工程中に第2高純度化工程を含めると、マトリックスの膜部分が黒鉛化される一層毎に、各層の膜部分を第2高純度化工程において高純度化させることができる。従って、全層の膜部分を黒鉛化した緻密化の完了後に高純度化処理する場合よりも膜部分の不純物を低減させることができるため、高純度C/Cコンポジットをより一層高純度化した状態で得ることができるからである。

【0018】以上の製造方法を図1のフローチャートに基づいて詳細に説明する。まず、PAN系やピッチ系の炭素繊維を準備し(S1)、この炭素繊維を高純度化処理(第1高純度化工程)する。即ち、炭素繊維を反応容器内に投入し、常圧下でハロゲン系ガスと接触させる。尚、ハロゲン系ガスとは、ハロゲンまたはその化合物のガスのことであり、例えば塩素や塩素化合物、フッ素、フッ素化合物を用いることができると共に、塩素とフッ素とを同一分子内に含む化合物(モノクロロトリフルオルメタン、トリクロロモノフルオルメタン、ジクロロフルオルエタン、トリクロロモノフルオルエタン等)を用いることができる。

【0019】そして、ハロゲン系ガスとの接触により炭素繊維に含まれる不純物、特に金属不純物がハロゲン化物として析出すると、反応容器内を減圧することによりハロゲン化物の蒸気圧を上昇させることによって、ハロゲン化物を蒸発および揮散させて炭素繊維から除去する。この後、水素ガスを反応容器内に供給し、硫黄分等の不純物を水素化合物として析出させることにより除去する(S2)。

【0020】上記の高純度化処理により炭素繊維の不純物を除去すると、次いで、炭素繊維を所定形状の成形体となるように成形する(S3)。そして、この成形体に対するマトリックスの充填処理を選択する(S4)。含浸法による充填処理を選択した場合には、熱硬化性樹脂

や熱可塑性ピッチをマトリックスとして準備し、このマトリックスを液状にして成形体の隙間に充填する(S5)。

【0021】次に、マトリックスの充填された成形体を加熱炉に収容する。尚、加熱炉は、成形体を収容する収容チャンバと、収容チャンバを真空状態に減圧可能な真空系と、収容チャンバに対してハロゲン系ガス等の各種のガスを給排出可能なガス給排出系と、収容チャンバに収容された成形体を任意の温度に加熱可能な高周波コイルおよび黒鉛ヒータを備えた加熱装置とを有している。

【0022】そして、収容チャンバに窒素ガスを供給し、収容チャンバ内の空気を窒素ガスで置換した後、真空状態に減圧することによって、チャンバ内を非酸化性の雰囲気にする。この後、加熱装置を動作させることにより成形体を加熱し、成形体を例えば800~1000℃の温度で焼成することによって、成形体の炭素化処理を行う(S7)。炭素化処理が終了すると、黒鉛化処理するか否かを判断し(S8)、黒鉛化処理しないのであれば(S8, NO)、上述のS4における充填処理を選択してマトリックスの充填を行うことにより成形体を緻密化する。一方、黒鉛化処理するのであれば(S8, YES)、成形体を徐々に昇温させ、例えば2000~2500℃の温度で所定時間保持することによって、成形体の黒鉛化処理(黒鉛化工程)を行う(S9)。

【0023】一方、S4において、CVI(Chemical Vapor Impregnation)法による充填処理を選択した場合には、炭化水素(メタンやプロパン、ベンゼン、ジクロロエチレン等)をマトリックスとして準備する。そして、炭化水素を700~2000℃に加熱してガス状の熱分解炭素とし、この熱分解炭素を成形体の炭素繊維に付着させることにより充填する(S6)。この後、成形体を加熱炉に収容し、上述と同様の動作で黒鉛化処理(黒鉛化工程)を行う(S9)。

【0024】黒鉛化処理が終了すると、収容チャンバ内の真空状態を維持しながら、ハロゲン系ガスを供給し、ハロゲン系ガスとの接触により成形体に含まれる不純物、特に金属不純物をハロゲン化物として析出させる。そして、ハロゲン化物を収容チャンバ内に蒸発させ、ハロゲン系ガス等と共にハロゲン化物を収容チャンバから排出することによって、成形体の高純度化処理(第2高純度化工程)を行う(S10)。尚、高純度化処理において、ハロゲン化物の除去を終了した後、ハロゲン系ガスから水素ガスに切り換えて供給することによって、硫黄分等の不純物をさらに除去するようになっていても良い。

【0025】次に、製品仕様に基づいて、成形体の緻密化処理を行うか否かを判断する(S11)。緻密化処理を行うのであれば(S11, NO)、上述の緻密化処理(S4~S11)を繰り返し、高純度化処理(S10)において、新たに充填されたマトリックスによる層部分

の不純物を除去する。そして、製品仕様に対応した緻密な成形体が得られた場合には、緻密化処理を行わないと判断し(S11, YES)、所望の高純度C/Cコンボジットを作成する。

【0026】尚、上述の製造方法においては、緻密化処理(S4~S11)中に黒鉛化処理(S9)および高純度化処理(S10)を行っているが、緻密化処理の終了後に黒鉛化処理および高純度化処理を行うようになっていても良い。

【0027】

【実施例】本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、本発明の実施態様は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0028】実施例1

まず、ピッチ系の炭素繊維(ダイヤリッドK321)を準備し、炭素繊維の不純物を2000℃の雰囲気下でハロゲンガスと反応させて除去することにより高純度化処理を行った後、高純度化した炭素繊維を所定形状の成形体とした。次に、マトリックスとしてピッチを準備し、成形体への含浸と焼成とを繰り返すことにより緻密化処理を行った。そして、2000℃で黒鉛化させた後、上述と同様の方法で高純度化処理を行うことにより高純度C/Cコンボジットを得た。この後、高純度C/Cコンボジットの不純物を灰化法により測定したところ、20ppm以下の測定結果が得られた。また、ICP-MASSで不純物(V, Ti, Fe, B, Al)を測定したところ、検出下限以下であった。

【0029】実施例2

マトリックスとして高純度樹脂(ポリイミド)を用いたことを除いて、実施例1と同様の手順で高純度C/Cコンボジットを作成した。そして、高純度C/Cコンボジットの不純物を灰化法により測定したところ、10ppm以下の測定結果が得られた。また、ICP-MASSで不純物(V, Ti, Fe, B, Al)を測定したところ、検出下限以下であった。

【0030】実施例3

実施例1と同様にして成形体にCVI法により熱分解炭素を充填し、2000℃で黒鉛化する一連の処理により緻密化した後、高純度化処理を行った。そして、高純度C/Cコンボジットの不純物を灰化法により測定したところ、5ppm以下の測定結果が得られた。また、ICP-MASSで不純物(V, Ti, Fe, B, Al)を測定したところ、検出下限以下であった。

【0031】実施例4

実施例1と同様にして成形体を作成した後、成形体に対してマトリックス(ピッチ)の含浸と焼成とを繰り返すことにより緻密化処理を行った。そして、この緻密化処

理中に高純度化処理を1回行うと共に、黒鉛化後にも高純度化処理を行うことにより高純度C/Cコンボジットを得た。この後、高純度C/Cコンボジットの不純物を灰化法により測定したところ、0ppm以下の測定結果が得られた。また、ICP-MASSで不純物(V, Ti, Fe, B, Al)を測定したところ、検出下限以下であった。

【0032】比較例1

まず、PAN系の炭素繊維(トレカT-300)の平織を準備した後、マトリックスとしての熱硬化性樹脂(PR50273)を含浸し、熱処理および揮発分を調整してBステージ化した。この後、200mm×200mmに裁断し、この裁断したものを50層積層して熱圧プレス成形を行った後、窒素ガス雰囲気中において1000℃で焼成した。そして、ピッチ含浸および焼成を3回繰り返して緻密化した後、窒素ガス雰囲気中において2000℃で黒鉛化することによって、 $\alpha=1.6$ のC/Cコンボジットを得た。次に、ハロゲンガス雰囲気中に放置して高純度C/Cコンボジット中の不純物を除去して高純度化した後、このC/Cコンボジットの不純物を灰化法により測定したところ、20~50ppmの測定結果が得られた。また、ICP-MASSで不純物(V, Ti, Fe, B, Al)を測定したところ、Feが0.12ppm, Bが0.6ppm, Alが0.6ppm, Vが1ppm, Tiが0.2ppmの測定結果が得られた。

【0033】

【発明の効果】本発明の高純度C/Cコンボジットおよびその製造方法によれば、以上のように、高温下で十分に大きな機械的強度を有すると共に不純物が極めて低減されたものとなる。

【図面の簡単な説明】

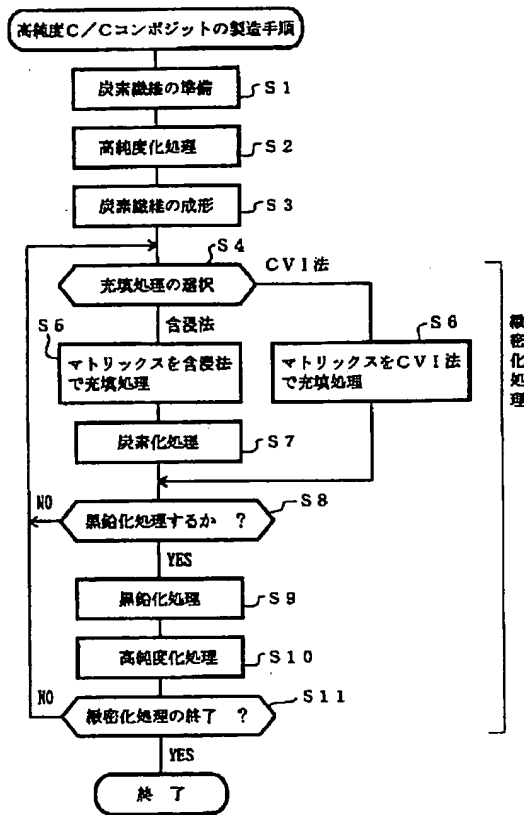
【図1】高純度C/Cコンボジットの製造手順を示すフローチャートである。

【図2】CZ装置の概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 石英るつぼ
- 2 ヒーター
- 3 原料融液
- 4 バルク結晶
- 5 ルツボ
- 6 アッパーリング
- 7 インナーシールド
- 8 ロアーリング
- 9 下部ヒーター
- 10 断念板

【図1】



【図2】

